

UOP 丙烷脱氢工艺的优化改进

金勇威 陆天承

浙江圆锦新材料有限公司

摘要: 本文通过对比浙江某地区企业近 10 年前后采用的 UOP Oleflex 丙烷脱氢装置工艺差异,总结了 UOP 在长周期运行、节能降耗等核心目标下,对该装置的设备与工艺所实施的一系列优化措施,同时为国内外丙烷脱氢工艺技术未来的工业应用改进提供了方向指引。

关键词: PDH ; 丙烷脱氢; 优化; 方向

丙烷脱氢(以下简称“PDH”)工艺有着原料来源单一(丙烷)、流程较传统炼油短、主要产品单一(丙烯)且收率高等工艺优势,国外以 UOP 的 Oleflex 及 Lummus 的 Catofin 工艺为主导,其他还有 Linde/BASF 的 PDH 工艺以及 ThyssenKrupp 的 STAR 工艺等。国内技术目前没有工业化装置,主要以中国石化引导的移动床 SPDH 脱氢技术为先导,该技术的催化剂已在国内某企业得到了工业应用,表现出较 UOP 的 DeH-16 催化剂更高的活性、稳定性和收率,以及催化剂更低的积碳生成率,更强的强度和持氯能力^[1],但目前没有成套装置在线运行,其余工艺也主要处在中试阶段^[2,3]。

在 2015 年开始后的几年时间内 PDH 工艺展现出了较为可观的盈利能力,然而自 2021 年下半年开始,PDH 行业开始利润骤减,甚至是全线亏损^[4]。

从原料来源来看,我国的丙烷资源分布较为分散且纯度低,而 PDH 工艺对丙烷的纯度要求很高,因此丙烷原料供给缺口长期依赖从美国和中东进口补充^[5]。与丙烷不同的是,影响丙烯价格的因素主要是供需关系,国内丙烯下游产品以聚丙烯为主,然而随着我国经济进入高质量发展阶段,汽

车家电等传统聚丙烯消费领域的发展速率放缓,我国聚丙烯将出现产能过剩的局面。

2021 年下半年起 PDH 行业进入低谷期,核心原因在于进口丙烷原料价格上涨。尤其受中美关税战影响,丙烯与丙烷的价差从峰值时的 4 000 元/t 大幅收窄至 1 600 元/t 左右,甚至更低。这一价差的缩减直接导致 PDH 行业陷入亏损,同时也暴露了 PDH 企业抗风险能力较弱的问题。

外部环境无法改变,对于生产企业来讲,除了选择合适的工艺外,主要是合理利用产品和副产品来生产高净价值的产品,也就是一体化装置的优势,PDH 不赚钱了,能否通过氢气、丙烯等下游一体化装置来摊薄成本,获得盈利,比较普遍的配套如副产的氢气用于炼厂加氢推动绿色低碳转型或外售降低成本,配套双氧水装置和环氧丙烷装置用于强化丙烯-环氧丙烷的一体化布局,甚至继续往下游延伸布局可降解材料。对于专利开发商来讲,如何将本专利的 PDH 优势凸显出来,比竞争对手更少的投资成本,更低的单耗至关重要。

本文主要对比并介绍 UOP Oleflex 丙烷脱氢装置近 10 年在工艺技术研究

与应用层面的改进,系统展现了 UOP 围绕降低丙烷单耗、实现长周期运行、节省公用工程费用、增强装置稳定性及节约投资等核心方向所开展的一系列优化工作。

1 不同时期的丙烷脱氢工艺

从 1990 年 UOP Oleflex 工艺在泰国首次实现工业化应用,到 2014 年该工艺在浙江落地、开启中国市场应用元年,典型 UOP 的 Oleflex 工艺如图 1 所示。再到最新的 Oleflex XPO/ZPO 工艺, UOP 的 Oleflex 工艺如图 2 所示,伴随着 UOP 工艺的不断改进,中国丙烷脱氢装置也遍地开花。

通过对比两套装置的工艺方块图可见,主流程框架基本保持一致,具体流程如下:新鲜丙烷原料首先进入原料预处理单元,脱除原料中可能存在的有机氮化物、重金属、微量汞及水分等杂质;随后与丙烯-丙烷分离塔塔底的循环丙烷混合,共同进入脱丙烷塔单元。脱丙烷塔塔底的 C4+ 重烃作为副产品外售,在最新工艺中,部分塔底重组分还被用于溶剂回收。脱丙烷塔塔顶的丙烷送入冷箱系统,在此与反应产品气在低温环境下完成逆流换热,并与低温循环氢气混合,换热

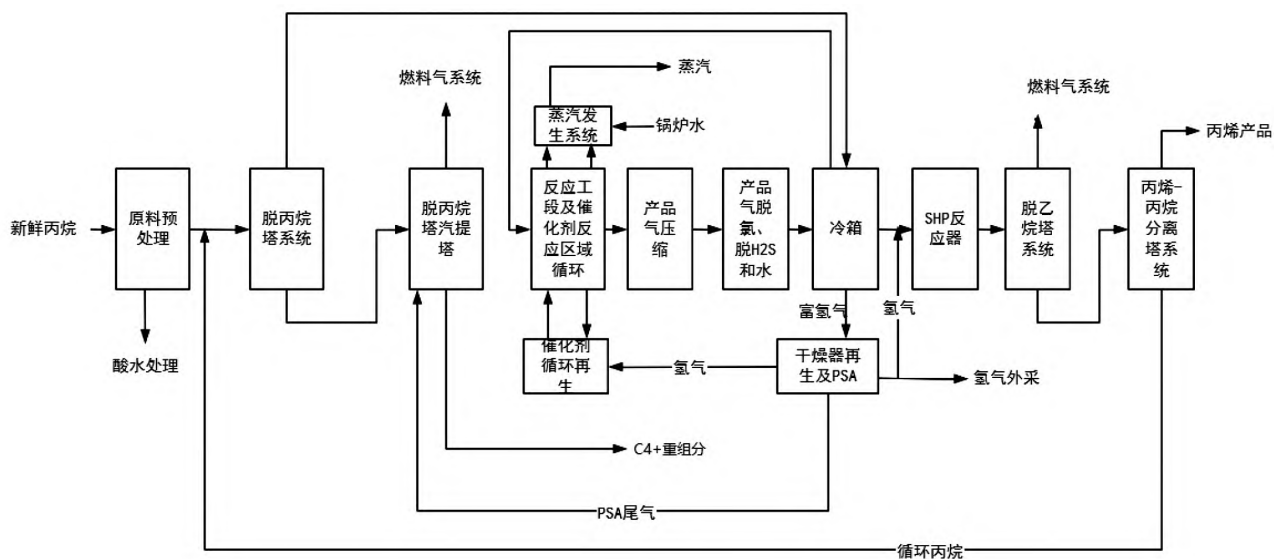


图1 典型UOP的Oleflex工艺

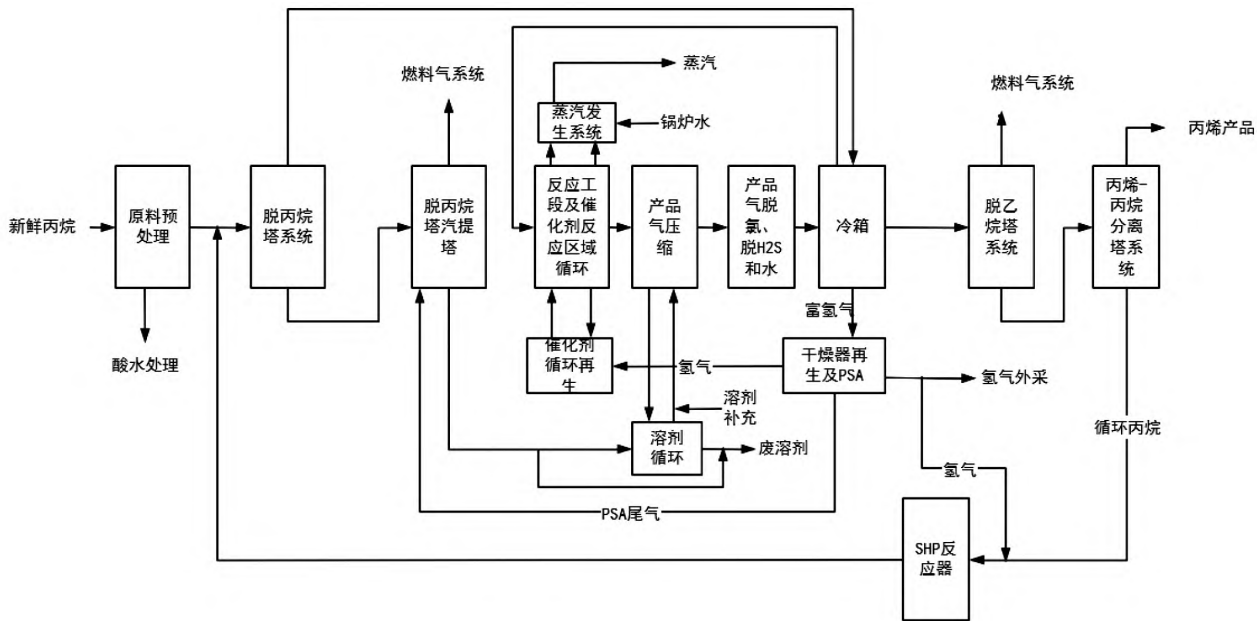


图2 最新UOP的Oleflex工艺

后的物料以联合进料形式进入反应工段（通常由3~4个反应器与加热炉串联组成），进行丙烷脱氢制丙烯反应。

反应产品气先与联合进料逆向换热冷却，再经进一步冷却、产品气压缩机压缩、脱氯罐脱氯处理，以及产品气干燥（脱水及脱除H₂S）后，再次进入冷箱系统，与丙烷原料逆向换热，分离出氢气、甲烷等轻组分；分离后的液相物料被送至选择性加氢反应器（SHP），与氢气反应，将丙烷过度脱氢生成的少量丙二烯、甲基乙炔等重新

加氢转化为目标产品丙烯（最新工艺中，SHP被调整至丙烯-丙烷分离塔塔底）。

后续，液相组分进入脱乙烷塔系统，塔顶轻于C₃的组分可作为丙烷脱氢加热炉的部分燃料；塔底液相（主要含丙烷、丙烯及少量C₄+组分）进入丙烯-丙烷分离塔系统，塔顶提纯后的丙烯作为主要产品外售，塔底未反应的丙烷则返回脱丙烷塔单元，与新鲜丙烷混合进入下一轮循环。此外，冷箱系统分离出的富氢气体，一部分

与丙烷混合作为联合进料进入反应系统，用于控制脱氢反应深度；一部分输送至催化剂循环系统，维持催化剂循环；其余部分可通过变压吸附装置提纯为高纯氢气，用于外售或选择性加氢工序^[6]。

2 UOP工艺上的改进

2.1 长周期运行

对于当前的PDH生产装置而言，长周期运行的实现与多项关键操作及系统状态密切相关，具体包括：开车阶

段严格执行硫化方案,运行过程中避免超温与超负荷操作,降低催化剂粉尘生成量,严控丙烷进料中的杂质含量,优化加热炉燃烧工况,保障冷箱的换热降温效果与稳定运行,以及减少 REC (循环气压缩机)、HPC (产品气压缩机) 等大型压缩机及 CCR (催化剂连续再生系统) 的非计划跳车等^[7]。从目前技术现状来看,上述措施仅能对工艺条件进行适度优化,无法从根本上突破长周期运行的瓶颈。

据大量工业数据统计,采用典型 UOP 工艺的 PDH 装置,其连续运行周期通常为 1~2 年,尤其在催化剂使用末期,运行周期多以 1 年为主。然而,对于大型联合装置而言,频繁停机检修不仅不利于企业生产计划的稳定执行与产能调整,其检修需求还与装置整体规划存在矛盾——大型联合装置普遍要求 3~4 年的检修周期,而这一周期恰好与多数催化剂、吸附剂的设计使用寿命相契合。

因此,将装置检修与催化剂、吸

附剂更换同步进行,不仅能有效减少因联合装置频繁检修引发的生产波动、储运协调等问题,还可降低大型起重机械频繁进出厂区、装置退料不彻底等潜在安全风险。

UOP 作为丙烷脱氢领域龙头的专利供应方也在不断探索长周期的运行,在长周期运行方面主要对反应设备和工艺做了如下的调整。

2.1.1 反应设备方面

UOP 最新工艺增大了反应器内外筛网缝隙,同时配合大颗粒催化剂的使用;内外筛网从第一代 (0.61/0.483) 提至第三代 (0.95/0.75),催化剂从 DeH-16 升级至 DeH-26,催化剂粒径的增大,匹配内外网的优化提高了反应物料的流通面积,内外筛网的缝隙间距增大,使反应产物径向经过内外网时的压差减小^[7],同时可延长反应产物结焦堵塞内外网的时间^[8],使半颗粒催化剂及催化剂粉尘不容易堵塞催化剂外网,增加催化剂筛网的运行时间,提高装置运行的稳定性,降低空

吹现象的发生^[9],同时延长催化剂寿命至 4 年^[10],达到降低工艺能耗的目的。新设备在增加催化剂筛网缝隙的同时,内网冲孔板直径由 12 mm 减小至 10 mm,冲孔板内筋条高度大于冲孔板直径,使反应物流不直接冲击催化剂,减少了催化剂空吹现象的发生,使反应物流在催化剂床层上的流动更加均匀;新设备外网底部大膨胀节由焊接连接优化为移动连接,消除了由于热膨胀造成大膨胀节的热应力开裂,杜绝了反应物流的窜流而造成的收率降低。

2.1.2 工艺方面

典型的 PDH 生产装置的氢烃比为 0.5,新工艺降低了氢烃比至 0.01,通过采用低氢烃比获得反应气氛下较低的氢分压,推动丙烷脱氢反应平衡向生成丙烯方向移动;可以通过降低反应温度获得更低的催化剂积炭速率和更高的单程转化率^[11],较低的反应温度有利于降低加热炉的能耗及对催化剂的高热损坏,较低的氢烃比可以降低氢气分离能耗,提高反应转化率及选

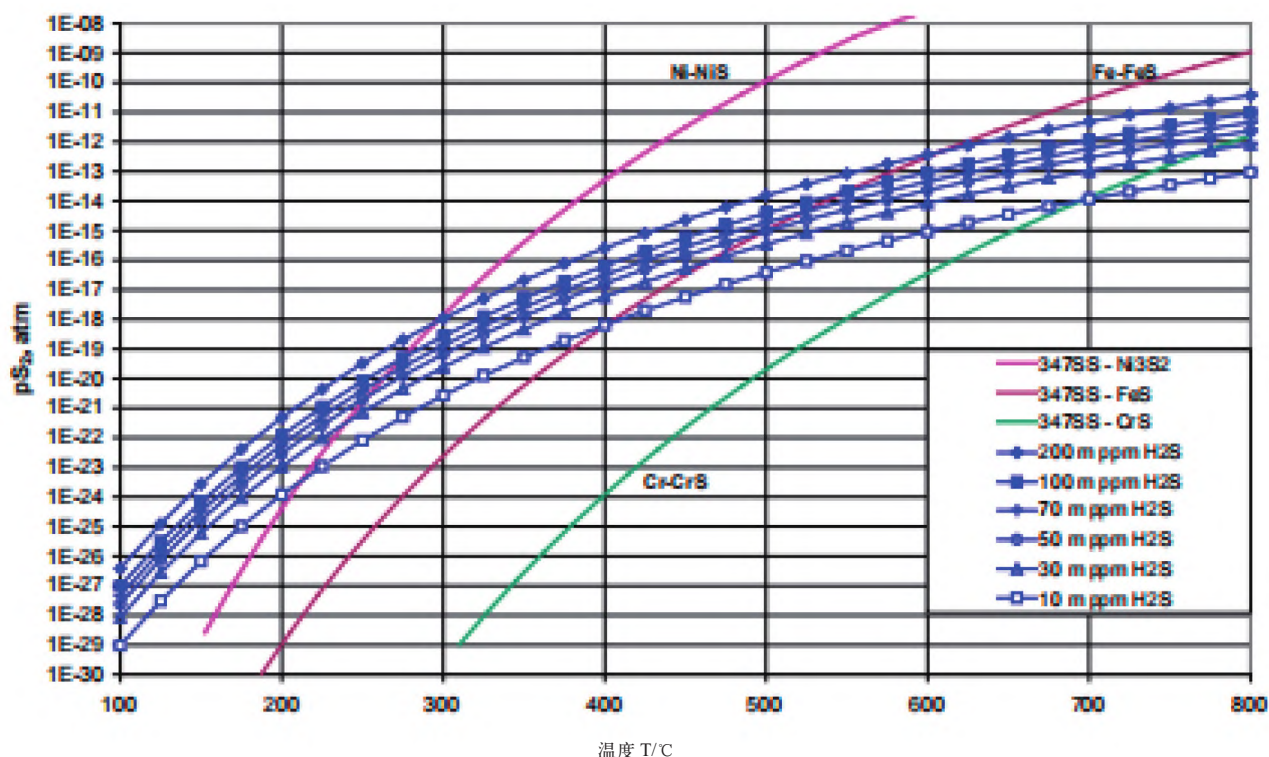


图3 金属-硫平衡曲线图

择性,因此采用低氢烃比的工艺条件可有效降低能耗及装置的长周期安全运行^[11]。

在相同转化率情况下允许在较低的反应温度下进行,配合最新的热联合换热器,在取消进料加热炉的前提下,仍有足够的温度使1[#]反应器参与反应。

虽然新工艺取消了进料加热炉,但无需担心稀释氢气不够的丙烷气在进料加热炉中发生反应,很好地降低了循环氢气的用量,反应区域所需的稀释氢气基本完全可由1[#]反应器丙烷脱氢反应来产生,较低的反应温度对应DMDS的分解曲线如图3所示,可以减少所需DMDS的注入,同时为了降低由于注硫分布导致的硫化亚铁的形成,带来更长的在线周期,UOP将注硫点由之前的热联合换热器进出口注硫,改为3点注硫,将热联合换热器出口的位置改为1[#]反应器和2[#]反应器出口,并根据反应温度做适当比例分布,使硫化更加充分,尽可能避免FeS生成。

2.2 节能降耗

循环氢是一股来自冷箱的高纯度氢气,用以作为稀释剂抑制丙烷过反应,使得丙烷脱氢反应程度按照期望的转化率和选择性进行,此股氢气不断在反应系统内部循环,不断被加热、冷却,损失大量公用工程消耗,UOP新工艺由于降低了反应苛刻度可以通过取消进料加热炉,在较低反应温度下进行反应以此减少循环氢量,降低能耗,同时还可以获得更高的反应收率。

反应器低结焦等优化措施的实现,为热联合换热器形式的升级创造了条件——传统管壳式换热器可优化为缠绕管式换热器。该类型换热器具备更大的传热面积,能有效提升换热效率与整体传热能力,同时兼具结构紧凑、占地面积小的优势。其应用可最大限

度回收4[#]反应器出口的热量,用于1[#]反应器的反应过程;而更低的冷端温度,还能减少后续产品气冷却环节的能耗消耗。

在传统Oleflex工艺中,产品气冷却及REC(循环气压缩机)级间冷却多采用空冷和/或水冷方式。例如,某采用传统Oleflex工艺的企业,曾因REC级间冷却器循环水泄漏被迫紧急停车处理^[12]。此外,水冷过程中产生的热量无法回收利用,导致公用工程消耗较高。

针对这一问题,UOP当前采用洗油接触式冷却技术:油洗过程中产生的热量可用于脱丙烷塔进料的预热,在实现热集成、回收热量的同时,降低脱丙烷塔的热负荷消耗;与此同时,反应产品气中的重组分可随洗油进入洗油系统,实现资源的回收利用。不仅如此,接触式洗油冷却还能有效减小系统压差,有助于降低反应器背压,从而实现REC的负压操作,最终提升反应收率。

对于冷箱分离压力,脱乙烷塔分离压力的优化调整也有利于降低能耗,这方面可以通过张琦,隋志军等通过ASPEN模拟给出的结论了解,我们了解到丙烷脱氢分离工艺适合低压操作,压缩机出口压力为1.10 MPa,脱乙烷塔操作压力0.90 MPa,丙烯精馏塔操作压力0.75 MPa^[13]。相关调整也已在UOP最新工艺上体现,之前REC采用三段压缩,目前只需二段压缩;脱乙烷塔系统压力也从2.76 MPaG下调至0.96 MPaG,消除了高压系统有机气泄漏到低压蒸汽的可能^[14]。

在冷箱方面,传统工艺采用冷箱膨胀机制冷工艺,膨胀机的动力源来自REC的升压,而压缩段采用水冷的方式或采用发电的方式来回收部分损耗,普遍包含2~3台膨胀机,UOP最新工艺取消了高低压膨胀机,改由更容易控制及提供冷量的外部混合冷

剂压缩机MRC制冷系统,同时取消原有脱乙烷塔的丙烯冷冻机组,参与冷箱换热来完成C2组分的分离。由单台MRC替换膨胀机及丙烯冷冻机组,降低能耗的同时增加了装置的稳定性。

在最新UOP工艺上面,MRC是除REC、HPC后的又一台大型机组,REC通过洗油流程和热合成降低能耗,HPC由之前的二级压缩优化为一级压缩,通过将压缩热分别送给丙烯-丙烷分离塔和脱乙烷塔主再沸器来降低公用工程消耗;MRC除冷箱、脱乙烷塔的集成外,在二段压缩后分别将压缩热供给脱丙烷塔,SHP进料预热器及脱乙烷塔副再沸器,后进入冷箱提供冷量,通过合理分配MRC内的制冷组分来达到冷箱所需的冷量;而在传统的装置中,SHP进料预热器及脱乙烷塔再沸器均由低压蒸汽提供热源,大大降低了低压蒸汽的用量,并提高了系统的稳定性。

2.3 其他方面

对于传统装置,由于反应苛刻度高,反应器内外网容易结焦,每年都需要进行检修,对反应器内外网进行清理,检修离不开反应器的中和,反应器的中和不仅烦琐,还会带来大量的废中和液需要进行污水处理,中和过程中中和液跑液或高COD的污水处理,处理不好还容易引起环保事故。新工艺的长周期运行可以达到3~4年,大幅度减少了反应器的中和,从而可以有效地避免中和液引起的环保事故。当然UOP针对中和问题提出了可将反应器材质升级到347AP来免于中和的更优的方案。

对于CCR再生系统,UOP将再生塔的材质由原来要求的合金钢N06600优化为SS316,降低了投资成本,同时在催化剂方面,UOP设计了在线换催化剂流程。

在流程方面,传统装置SHP反应器位于冷箱液体产品至脱乙烷塔之间,

现流程已改至丙烯丙烷分离塔底部回流丙烷至脱丙烷塔之间的流程上,预计将原来的全流量减少至目前的 2/3,减少了设备投资和催化剂用量。

在分离塔的数量上面,脱丙烷塔系统、脱乙烷塔系统均由原来的双塔改为单塔,同时动设备数量也相应减少。

3 结语

随着丙烯与进口丙烷价差的持续收窄,高能耗的 PDH 装置老工艺已难以适配当前行业发展需求。在此背景下,各工艺包供应商在研发更优质催化剂、升级高效反应设备的同时,需将保障工艺可靠性、降低设备维修需求、延长装置连续运行周期作为工艺优化的核心指标。

在节能降耗层面,可借助 Aspen Energy Analyzer 等专业模拟软件开展系统用能分析,通过合理结合热力学分析、经济学分析及夹点技术,精准确定夹点温度,进而完成换热网络的优化设计^[15]。而在过程装备领域,无论是泵与压缩机等动设备节能技术的应用、高效换热器与蒸发器等静设备的选型升级,还是精馏塔填料的科学匹配,均会对装置整体能耗水平产生显著影响^[16]。

综上,在当前行业竞争与成本压

力并存的大环境下,PDH 行业唯有通过持续的工艺优化,真正实现装置的长周期稳定运行与低单耗生产目标,才能为整个行业的健康可持续发展注入核心动力。

参考文献:

- [1] 隋秀鹏,刘昌呈,王春明,等. PST-100 催化剂在丙烷脱氢装置上的工业应用 [J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(7): 58-63.
- [2] 欧阳素芳,方志平. 丙烷脱氢技术发展现状 [J]. 石油化工, 2022, 51(7): 823-830.
- [3] 谭捷. 我国丙烷脱氢制备丙烯技术研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2024, 32(3): 43-45.
- [4] 吴冰峰,孔令江,王子健,等. 轻烃转化生产丙烷技术配套PDH工艺的经济效益分析 [J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(8): 15-18.
- [5] 杨红波,欧卫民. 国内石化企业应积极参与丙烷丁烷进口业务 [J]. 中国石化, 2021(5): 36-39.
- [6] 金勇威. 浅谈丙烷脱氢 (PDH) 制丙烯工艺及其危险性分析 [J]. 工艺与设备, 2017, 43(4): 84-85.
- [7] 冀红飞,毛克有,陈斌,等. PDH 长周期运行技术的探讨 [J]. 浙江化工, 2020, 51(8): 21-25.

- [8] 丁长喜,范龙飞. Oleflex 丙烷脱氢工艺技术工业应用的改进 [J]. 化工设计, 2022, 32(2): 12-14.
- [9] 陆天承,金勇威. OLEFLEX 反应器吹空问题的探究 [J]. 中国科技博览, 2018, 32(2): 31-33.
- [10] 侯雨璇,王红秋,鲜楠莹. 世界丙烯生产技术进展与经济性分析 [J]. 现代化工, 2020, 40(10): 60-65.
- [11] 隋秀鹏,王春明,刘昌呈,等. 丙烷脱氢工艺降低能耗的技术路径探讨 [J]. 炼油技术与工程, 2023, 53(4): 1-4.
- [12] 毛克有,钱晓健,冀红飞,等. PDH 装置反应单元水冷器内漏的影响及对策 [J]. 浙江化工, 2018, 49(1): 40-43.
- [13] 张琦,隋志军. 丙烷脱氢分离工艺的模拟与分析 [J]. 石油化工, 2015, 44(4): 421-428.
- [14] 金勇威. PDH装置脱乙烷塔汽提塔再沸器内漏的影响及对策 [J]. 中国科技人才, 2021(13): 50-51.
- [15] 罗祖云,钟梦君,李炎,等. 丙烷脱氢制丙烯工艺的流程模拟及换热网络的优化设计 [J]. 安徽化工, 2017, 43(3): 64-66.
- [16] 刘宝庆,钱锦远,洪伟荣. 过程装备节能技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2021.